(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

## 特開平9-278490

(43)公開日 平成9年(1997)10月28日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

C 0 3 C 17/30

C 0 3 C 17/30

В

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平8-89224

(22)出願日

平成8年(1996)4月11日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 中川 徹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72)発明者 曽我 眞守

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

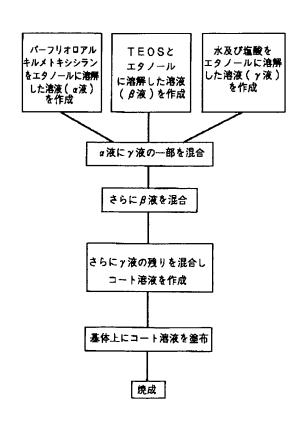
(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

#### (54) 【発明の名称】 撥水性ガラスコート及びその製造方法

#### (57)【要約】

【課題】 ガラスと同等な硬度とフッ素樹脂並みの廃水 性を持つ従来の廃水性ガラス内のフッ素分子はガラスと 共有結合していないため、耐熱性が低いという問題点が あった。

【解決手段】 ガラスと同等な硬度とフッ素樹脂並みの 廃水性を持つ、300℃以上の雰囲気に長時間曝しても 廃水性が保持される廃水性ガラスコート及びその製造方 法を提供するため、酸化珪素を主成分とするガラス中に フッ化炭素鎖を含む分子が含有され、さらに、前記分子 が前記ガラスとSi-O結合によって共有結合した構造 となっている。



**BEST AVAILABLE COPY** 

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】酸化珪素を主成分とするガラス中にフッ化 炭素鎖を含む分子が含有されている廃水性ガラスコート であって、前記分子が前記酸化硅素とSi-O結合によ って共有結合していることを特徴とする廃水性ガラスコ ート。

【請求項2】フッ化炭素鎖を含む分子の両末端でガラスがSi-○結合によって共有結合していることを特徴とする請求項1記載の挠水性ガラスコート。

【請求項3】フッ化炭素鎖とメトキシシリル基、または、フッ化炭素鎖とエトキシシリル基を含有するフッ化化合物を加水分解したフッ化化合物を含有する溶液を作製する工程と、前記フッ化化合物を含有する溶液に酸化珪素を主成分とするガラスの前駆体であるメトキシシラン化合物または、エトキシシラン化合物を含有する含む溶液を混合してコート溶液を作製する工程と、前記コート溶液を基体に塗布するとともに焼成を施す工程とを有する飛水性ガラスコートの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、 
挽水性ガラスコート及びその製造方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】 廃水性ガラスコートとは、一般に酸化珪素ガラス並みの硬度と透明性、及び、テフロン加工等に代表されるフッ素樹脂並みの廃水性を有するコートのことを言い、その膜厚は1ミクロン以下のものである。

【0003】上記した挽水性ガラスコートに関しては、「東京都立工業技術センター研究報告第22号、1993年」において、その技術内容が報告されており、以下では、上記した従来の挽水性ガラスコートの製造方法に

ついて、図面を参照しながら説明する。

【0004】図7は、第1の従来の廃水性ガラスコートの製造工程図を示したものであり、以下では図7にそってその製造工程を説明する。

【0005】まず最初に、2つの溶液を作成する。2つの溶液とは、テトラエトキシシラン(Si(OCH3)4:以下TEOSと略記する)及びパーフルオロアルキルメトキシシラン(CF3(CF2)7C2H4Si(OCH3)3)を溶解したエタノール溶液(以下A溶液と称する)と、水及び塩酸を溶解したエタノール溶液(以下溶液Bと称する)のことである。ここで、上記のA溶液は、焼水性のガラスコートの本体となる溶液であり、基本的には、フッ素(このフッ素が焼水性の性質を与える根幹となる)及びガラスの原材料を含有しているものである。また、上記のB溶液は、上記のA溶液を焼水性ガラスコート用のコート溶液に変換し、シラノール化を行なうための溶液である。

【0006】そして次に、上記のA溶液及びB溶液を混合して、上記のTEOS及びパーフルオロアルキルメトキシシランの加水分解反応(言い換えればシラノール化、下記に示す)を起こし、挽水性ガラスコート膜形成用のコート溶液を作成する。

[0007]

【化1】

$$Si(OH)_4 + 4E*OH$$

【0008】 【化2】

 $F \sim S_{i} (OH)_{3} + 3CH_{3} OH$ 

【0009】さらに上記のように形成されたコート溶液 を、基体としてのガラス上に塗布する。

【0010】最後に、コート溶液の形成された基体を400℃にて焼成し、挠水性ガラスコート膜を形成する。この焼成の工程では、2種類の反応が進行する。1つ目は、基体上に形成されたコート溶液中に含有されている不要な水及びエタノールを除去する反応であり、2つ目

は、シラノール化されたTEOS及びパーフルオロアルキルメトキシシラン((化1)及び(化2)の右辺)を脱水反応させる反応である。この2つ目の反応を下記に示す。

【0011】 【化3】

【0012】上記のように形成された従来の廃水性ガラスコートは、その膜内部にも廃水性を有するフッ素を有する成分を有しているが、上記の第1の従来例とは異なり、予めポーラス(言い換えれば表面に微小な凹凸が存在する)なガラス基板を作成し、この微小な凹凸上に廃水性を有するコートを形成するという廃水性ガラスコートが存在し、以下ではそれを第2の従来の廃水性ガラスコート(セラミックス、29巻6号533ペーシ、1994年)として図8を参照しながら説明する。

【0013】まず、テトラエトキシシラン(Si(OCH3)4)のエタノール溶液に水と塩酸触媒を加えたのち、これにポリエチレングリコールを加え、ガラス形成用溶液を作成する。次に、上記の工程において形成されたガラス形成用溶液を基体としてのガラスにコートする。そして、ガラス形成用溶液の形成された基体を250~350℃で焼成してテトラエトキシシランを重合させると同時に、ポリエリレングリコールを燃焼させることによりポーラスなシリカガラスをガラス上に形成する。

【0014】次に、フルオロアルキルトリメトキシシランをメタノールで希釈した後、この溶液に水を加えて部分的に加水分解したコート溶液を上記のガラスに塗布した後400~600℃で焼成して上記のポーラスなシリカガラス上に挽水膜を形成し、結果として挽水ガラスコートを作製する。

#### [0015]

【発明が解決しようとする課題】まず上記の第1の従来の方法で形成された廃水性ガラスコートは、予め廃水性を有するフッ素成分を含有するガラスコート溶液を作成した後に、このガラスコート溶液を塗布、焼成して廃水性ガラスコートを形成しているため、形成されたガラスコートの表面だけでなく、内部にまでフッ素を含有していることになり、表面がなんらかの影響で摩耗したとしても、フッ素が残存して廃水性を維持できるという耐摩耗性に優れたコートとなり、フッ素樹脂に較べても耐熱性に優れたコート膜となる。

【0016】しかしながら、この廃水性コートは、30 0℃以上の雰囲気に曝すと、徐々に廃水性が無くなって しまうという問題がある。一般に、水との接触角度が8 の度以下になると著しく挽水性が低下してしまうと言われているが、上記の第1の従来の方法で形成された挽水 性コートでは、例えば320℃で15時間程度の時間で 水との接触角度が80度以下になってしまう。

【0017】また、上記の第2の従来の廃水性ガラスコートは、ポーラスな細孔の中にのみフッ素分子が含有されているため、表面が凹凸を有するぶん廃水性コートの形成される表面積を多くすることができるという利点があるものの、その製造工程は2回の焼成を必要とし、工程数的には複雑になり、上記の第1の従来例と比較して劣る。また、フッ素分子は、ガラスの表面にしか存在せず、ガラス分子に均一に含まれているわけではないため、ガラス内に均一にフッ素分子が含まれている第1の従来の方法で作製された廃水性ガラスに較べて耐摩耗性において劣るという問題点も存在する。

【0018】本発明は上記の問題点を解決すべくなされたものであり、廃水性がフッ素樹脂コート並みあり、耐摩耗性に優れるとともに、さらに300℃以上の雰囲気でも廃水性が保たれる耐久性の高い廃水ガラスコート、及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

#### [0019]

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記した従来の揺水性コートが300℃以上の温度においての耐久性に乏しいことの原因が、第1の従来の揺水性ガラスコートにおいて、フッ素化合物のガラスとの共有結合が不十分であることに基づくものであることを見いだし、この点を解決することにより、揺水性がフッ素コート並みあり、耐摩耗性に優れるとともに、さらに300℃以上の雰囲気でも揺水性が保たれる揺水ガラスコートを提供することが可能となった。

【0020】その具体的な手段として本発明の揺水性ガラスコートは、酸化珪素を主成分とするガラス中にフッ化炭素鎖を含む分子が含有され、さらに、前記分子が前記ガラスとSi-O結合によって共有結合している構造となっている。

【0021】また、本発明の挠水性ガラスコートは、フ

ッ化炭素鎖を含む分子の両末端がガラスとSi-O結合 によって共有結合していることが望ましい。

【0022】また、本発明の挽水性ガラスコートの作製法は、フッ化炭素鎖とメトキシシリル基、または、フッ化炭素鎖とエトキシシリル基を含む分子の加水分解物を含む溶液と、酸化珪素を主成分とするガラスの前駆体であるメトキシシラン化合物または、エトキシシラン化合物を含む溶液の2種類を用意し、前記加水分解物を含む溶液と前記メトキシシラン化合物または、エトキシシラン化合物を含む溶液を混合させてコーティング液を作製し、前記コーティング液を基材に塗布することを特徴とする。

#### [0023]

【発明の実施の形態】以下では本発明の実施の形態における 発水性ガラスコートについて 図面を参照しながら説明する。

【0024】図1は本発明の実施の形態における 発水性 ガラスコートの製造工程図を示したものである。

【0025】図1に示すように、まずパーフルオロアルキルメトキシシラン(CF3 (CF2) 7C2H4Si (OCH3) 3)を溶解したエタノール溶液(以下 $\alpha$ 溶液と称する)と、酸化珪素を主成分とするガラスとしてのテトラエトキシシラン(Si (OCH3) 4:以下TEOSと略記する)を溶解したエタノール溶液(以下 $\beta$ 溶液と称する)と、水及び塩酸を溶解したエタノール溶液(以下 $\tau$ 溶液と称する)との3つの溶液を作成する。

【0026】次に上記の $\alpha$ 溶液に対して $\gamma$ 溶液の一部を添加して $\alpha$ 溶液中のパーフルオロアルキルメトキシシランを加水分解(上記の((2)と同様な反応)し、パーフルオロアルキルメトキシシランをシラノール化する。【0027】その後、上記のようにシラノール化されたパーフルオロアルキルメトキシシランを含有する溶液に対して $\beta$ 溶液を添加し、さらに $\gamma$ 溶液の残りを添加して今度はTEOSを加水分解(上記の((2)と同様な反応)し、TEOSをシラノール化することによりコート溶液の作成を完了する。

【0029】本発明の最大の特徴は、上記で説明したように、パーフルオロアルキルメトキシシランとTEOSのシラノール化を別々に行なう点である。従来は、パーフルオロアルキルメトキシシラン及びTEOSの両方を含有する溶液を予め作成した後に同時にパーフルオロア

ルキルメトキシシラン及びTEOSをシラノール化していたわけであるが、この従来の方法と比較すると、本発明は下記に示すような利点が生じる。

【0030】すなわち、パーフルオロアルキルメトキシ シランとTEOSでは塩酸を触媒とした加水分解反応の 活性化エネルギーに差がある。具体的には、TEOSの ほうがパーフルオロアルキルメトキシシランよりもシラ ノール化する活性化エネルギーが低く、TEOSのほう がシラノール化しやすいことになる。ここで、上記のパ ーフルオロアルキルメトキシシランとTEOSとを同時 に含有する溶液に加水分解(言い換えればシラノール化 処理)を施そうとすると、TEOSの加水分解のほうが 優先的に生じてしまい、パーフルオロアルキルメトキシ シランは十分にシラノール化されなくなってしまう。こ のように、十分にパーフルオロアルキルメトキシシラン がシラノール化されなかった場合、その後の焼成工程に おいて、パーフルオロアルキルメトキシシランが、ガラ ス骨格中に共有結合されないことになり、結果的には、 **挽水性ガラスコートを形成したとしても、この挽水性ガ** ラスコートが高い温度 (300℃以上) に保持された場 合、パーフルオロアルキルメトキシシランが蒸発してし まい、廃水性が失われてしまう。

【0031】これに対して本発明では、パーフルオロアルキルメトキシシランの加水分解(言い換えればシラノール化)をTEOSのシラノール化と別々に行なっているため、パーフルオロアルキルメトキシシランのシラノール化は十分に行え、結果として、その後の焼成工程において、ガラス骨格とほぼ完全に共有結合することが可能となる。従って、300℃以上の熱を挽水性ガラスコートに与えたところで、パーフルオロアルキルメトキシシランは蒸発することはなく、熱により挽水性が失われるという問題点は発生しない。

【0032】なお、本実施の形態では、酸化珪素を主成分とするガラスとして、TEOSを用いたが、本発明は特にこれに限られるものではなく、例えば(CH30)3 SiOSi(OCH3)3、または、(C2H50)3SiOSi(OC2H5)3を加水分解した後、熱処理によって重合させることによってガラスを形成してもよい。また、ガラスと共有結合するフッ化炭素鎖を含む分子は、メトキシシリル基(OCH3)やエトキシシリル基(OC2H5)とフッ化炭素鎖(CF3(CF2)nー:nは0または1以上の整数)を持つ化合物の加水分解物から形成することができる。

【0033】次に以下では、上記した本発明の 飛水性ガラスコートの 具体的な 実施例について 説明する。

【0034】(実施例1)アルカリガラスに揺水性ガラスコートを作製するために以下の3溶液をあらかじめ作製した。

[0035]

溶液1	エタノール	20g
	CF3 (CF2) 7C2H4Si (OCH3) 3	10g
	(以下フッ素化合物1と略記する)	
溶液2	エタノール	20g
	TEOS	37g
溶液3	エタノール	$40\mathrm{g}$
	水	10g
	塩酸	1 g

まず、溶液1をスターラーで撹拌しながら溶液3を1g加えて30分撹拌し、フッ素化合物を加水分解した。その後、この混合溶液をスターラーで撹拌されている溶液2に加えた後、さらに残っている溶液3を加えて30分撹拌し、TEOSを加水分解した。

【0036】次に、5cm×5cm×2mmのガラス板を5cm×5cmの面が溶液に垂直になるようにしてこの溶液に浸漬した後、約0.2mm/sの速度で引き上げた。なお、本実施例では、引き上げ法により挽水性ガラスコートを作製したが、必ずしも、引き上げ法により形成する必要性はなく、回転塗布法などにより作製して

溶液4エタノール40gTEOS37gCF3(CF2)7C2H4Si(OCH3)310g溶液5エタノール40g水10g塩酸1g

従来の揺水性ガラスコートの作製法としては、まず、溶液4をスターラーで撹拌しながら溶液5を滴下し、60分撹拌した。次に、5cm×5cm×2mmのガラス板を5cm×5cmの面が溶液に垂直になるようにして垂直にこの溶液に浸漬した後約0.2mm/sの速度で引き上げた。これを室温で乾燥し、さらに100℃で10分間加熱後、350℃で30分焼成し、ガラス板に挽水性ガラスコートを作製した。

【0040】次に第2の比較実験として、CF3(CF2)7C2H4Si(OCH3)3分子の耐熱性を調べるために、この分子単独のコート(単分子コート)を作製した。なお、この単分子コートはガラスの表面に上記の分子を共有結合させることにより形成されるもので、共有結合を完全に行なっているために、耐熱性は高いと考えられるものの、ガラスコートではなく、表面にしか形成されていない挠水性コートであるため、耐摩耗性という点では劣っているものである。

【0041】第2の比較実験としては、CF3 (CF2) 7C2H4Si (OCH3) 3が体積比で5%溶解したエタノール溶液200ミリリットルを撹拌しながら、エタノール40g、水10g、及び、塩酸1gの混合溶液を滴下し、60分撹拌した。その後、上記と同様な方法で、5cm×5cm×2mmのガラス板を5cm×5cmの面が溶液に垂直になるようにして垂直にこの溶液に浸漬した後約0.2mm/sの速度で引き上げた。これを室

やっても構わない。

[0039]

【0037】そしてその後、引き上げられたガラス板を 室温で乾燥し、さらに100℃で10分間加熱後、35 0℃で30分焼成してガラス板に挽水性ガラスコートを 作製した。

【0038】ここで、本発明の廃水性ガラスコートの特性を明らかにするために、2種類の比較実験を行なった。第1の比較実験としては、上記した第1の従来法により形成された廃水性ガラスコートであり、以下の2溶液を用いてガラスに廃水性ガラスコートを作製した。

温乾燥し、さらに100℃で10分間加熱後、350℃で30分焼成することにより焼水性コートを形成した。【0042】以上のようにして形成された、本発明の挽水性ガラスコート、第1の比較例としてのガラスコート及び第2の比較例としての焼水性コートの特性として、特に耐熱性に関する結果を図3に示す。図3は各々のコートに対して320℃での温度雰囲気中に曝した後でいかに水に対する挽水性(具体的は水に対する静的接触角)が維持できるかを示したものであり、一般的には水に対する接触角が80度を下回ると挽水性が不十分であるということになる。

【0043】図3の結果から明らかなように、従来の方法(第1の比較実験)で作製された挽水性ガラスコートは約15時間で挽水性が失われてしまうが、本発明の挽水性ガラスコートはガラス基板と完全に共有結合している単分子挽水性コートとほぼ同様の耐熱性を示している

【0044】一方で、CF3 (CF2) 7C2H4Si (OCH3) 3単独のコートに耐熱性があるにも関わらず、同じCF3 (CF2) 7C2H4Si (OCH3) 3の含まれた従来法のコートには耐熱性がなかった。これは、第1の比較実験(従来法)で形成されたフッ素化合物がTEOSから形成されるガラスと共有結合していないことの証明となる。なお、TEOSとCF3 (CF2) 7C2H4 (OCH3) 3の混合溶液に水と塩酸を加えるという方法

では、溶液4や溶液5の組成、焼成温度を色々変えても、本発明のコート膜以上の耐熱性は得られなかった。 【0045】そこで以下では、本発明と従来の方法で形成された挽水性ガラスコートが、上記のようにして耐熱性という観点から挽水特性において大きく異なることのメカニズムについて詳細に説明する。

【0046】TEOSとフッ素化合物1の混合溶液に水と塩酸を加えると反応性の高いTEOSが先に加水分解するため、水を消費してしまい、フッ素化合物1がほぼ完全には加水分解できなくなる(図6(a)で示された溶液が図6(b)に示された溶液になる)。ここで、TEOSが必要とする以上の水を加え、フッ素化合物1を加水分解するという方法が考えられるが、この場合は、TEOSの加水分解が過剰に起こり、コート液が白濁してしまい、コート膜の透明性が損なわれてしまう。

【0047】また、上記のようにして過剰な水を加えて作製されたコート液を基材にコートして焼成すると、TEOSは重合してガラスとなりTEOSの水酸基はほどんど無くなってしまう。焼成時にCF3(CF2)7C2H4(OH)3となるが、すでにこの分子の周りのガラス

には水酸基が無いため、大部分の分子はガラスと共有結合することができなくなる(図6(c)参照)。

【0048】これに対して、本発明の方法では、反応性の低いフッ素化合物1を先に加水分解し(図4(a)で示された溶液が図4(b)で示された溶液になる)、これをTEOS溶液に滴下しているため、フッ素化合物1及び、TEOSの両方が加水分解したコート液が作製される(図4(c)参照)。このコート液を基材にコートして焼成すると、フッ素化合物1がガラスと共有結合した挽水性ガラスが形成される(図4(d)参照)。

【0049】(実施例2)次に以下では、上記の実施例1における 挽水性ガラスコートに対して、挽水性を有する成分を別のものとした場合の実施例について説明する。 本実施例の特徴は、上記した実施例1の場合と比較して、フッ素化合物がその両末端にSiを有している点である。

【0050】アルカリガラスに廃水性ガラスコートを作製するために以下の3溶液をあらかじめ作製した。した。

[0051]

溶液6 エタノール

塩酸

20g

Si (OCH3) 3 (CH2) 2 (CF2) 6 (CH2) 2Si (OCH3) 3

10g

(以下フッ素化合物2と略記する)

溶液7エタノール20gTEOS37g溶液8エタノール40g水10g

1 o

まず、溶液6をスターラーで撹拌しながら溶液8を1g加えて30分撹拌し、フッ素分子を加水分解した。その後、この溶液をスターラーで撹拌されている溶液7に加えた後、さらに残っている溶液8を加えて30分撹拌し、TEOSを加水分解した。

【0052】次に、実施例1と同様な方法でこの溶液をガラス板に塗布焼成することにより、 挽水性ガラスコート膜を形成した。

【0053】図5に、本実施例の方法により作製したコート膜の320℃の耐熱試験の結果を示す。なお、コート膜の挽水性は、所定時間耐熱試験に曝した後の試料上の水の静的接触角を室温で測定することより求めた。

【0054】本実施例では、フッ素化合物2が両末端に Siを有しているため、塩酸を触媒とした加水分解反応 の際に、フッ素化合物の両末端がシラノール化され、結 果としてその後の焼成による脱水反応がより発生しやすく、より強固に共有結合を形成することができる。従って、実施例1の焼水性ガラスコートと比較してより耐熱性に優れた挽水性ガラスコートを得ることが可能となる。

【0055】以上のように、実施例2では、フッ素化合物として両末端にSiを有するものを用いたが、このような材料を使用してやれば、たとえ図7に示す従来の方法により挽水性ガラスコートを形成しても、従来よりは共有結合を十分に行なうことが可能となるため、耐熱性に優れた挽水性ガラスコートを得ることができる。

【0056】そこで、その実験結果を以下に示す。アルカリガラスに揺水性ガラスコートを作製するために以下の3溶液をあらかじめ作製した。

[0057]

40g

37g

(SiOCH3) 3 (CH2) 2 (CF2) 8 (CH2) 2Si (OCH3)

10g

40g

溶液10 エタノール

溶液9 エタノール

#### 水 塩酸

まず、溶液9をスターラーで撹拌しながら溶液10を滴下し、60分撹拌した。

【0058】次に、実施例1と同様な方法でこの溶液をガラス板に塗布焼成することにより、 挽水性ガラスコート膜を形成した。

【0059】本実験においても、従来と比較すると、挽水性の耐久性が従来よりは向上することが認められた。 これは、本実験では、作製された挽水性ガラスが従来法で作製しているにもかかわらず耐熱性が良いのは、コート液調整段階では、加水分解しているものの割合が低いが、ガラスと共有結合できる結合サイトが分子の両末端にあるからであると考えられる。

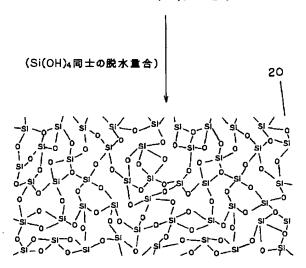
【0060】なお、本発明の実施例においては、フッ化 炭素鎖を含む分子として、CF3(CF2)7C2H4Si (OCH3)3や(SiOCH3)3(CH2)2(CF2)8(CH2)2Si(OCH3)を用いたが、これに限定されることはなく、フッ化炭素鎖のCの数が9以上、または、7以下のものを用いても可能であることは言うまでもない。また、本実施例では、トリエトキシシラン化合物を用いたが、これに限定されることはなく、ジメトキシシラン、モノメトキシシラン、または、ジエトキシシラン、モノエトキシシランを用いても良いことは言うまでもない。

#### [0061]

【発明の効果】本発明において用いられている 
挽水性ガラスは、透明で、ガラス並みの 
硬度と耐摩耗性、さらに

【図2】

 $Si(OC_2H_5)_4 + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4C_2H_5OH$ 



10g 1g

フッ素樹脂と同等な挽水性を有するので、フッ素樹脂の代替として使用できる。

【0062】また、本発明による挠水性ガラスコートの作製法では、フッ化炭素鎖を持つ分子がガラスとSi-O結合しているので、基材にコートする溶液のフッ化炭素鎖を含む分子の割合を従来法に比べて低くしても、耐熱性の高い挠水性ガラスコート膜が得られ、ガラスコートを作製するときのコストダウンが可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図2】TEOSからガラスのできる反応の模式図

【図3】本発明の挽水性ガラスコートの320℃耐熱試験の結果を示す図

【図4】本発明の揺水性ガラスコートの模式図

【図5】本発明の挽水性ガラスコートの320℃耐熱試験の結果を示す図

【図6】従来の挽水性ガラスコートの模式図

【図7】従来の挽水性ガラスコートの製造工程図

【図8】従来の撓水性ガラスコートの製造工程図 【符号の説明】

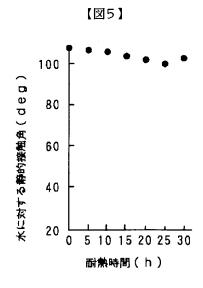
1 フッ素化合物のフッ素を含有する部分

2 容器

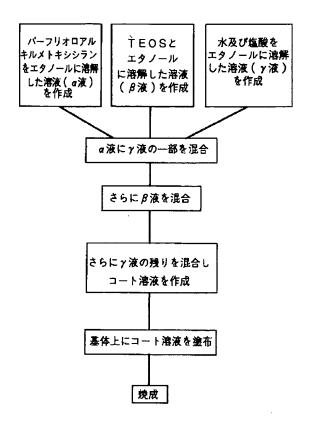
3 溶媒

4 ガラス板

20 TEOSから形成されたガラス

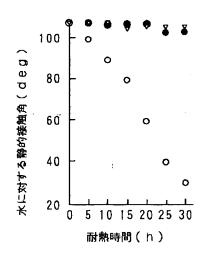


【図1】

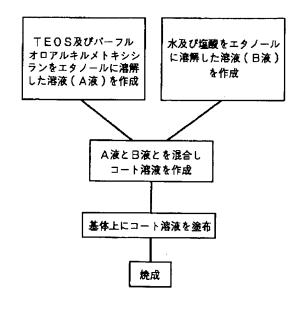


#### 【図3】

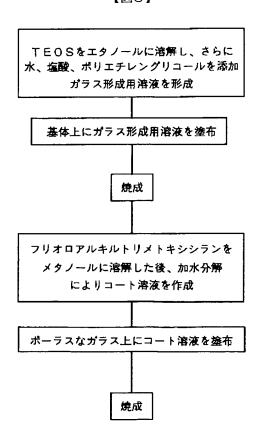
- 本発明コート
- 0 従来法コート
- Δ C F 3 ( C F 2 )7 C 2 H 4 S i( O C H 3 )3 単独コート

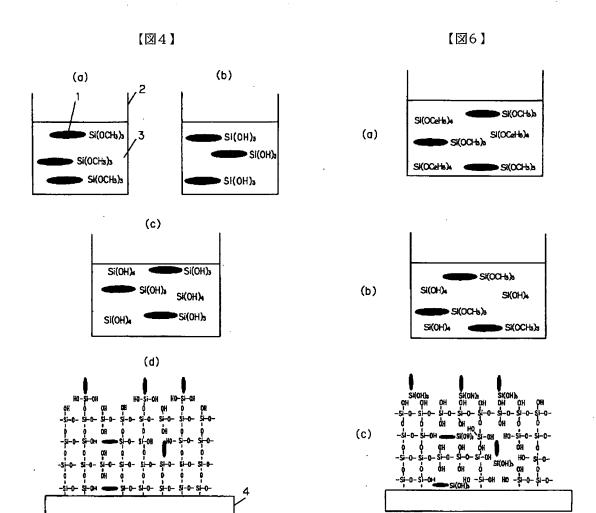


【図7】



【図8】





# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.